

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-170441

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 3 2 B 27/08

B 3 2 B 27/08

B 2 9 D 9/00

B 2 9 D 9/00

B 3 2 B 7/02

B 3 2 B 7/02

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-354027

(22) 出願日 平成9年(1997)12月9日

(71) 出願人 594137579

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社

東京都中央区京橋一丁目1番1号

(72) 発明者 高木 喜代次

神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内

(72) 発明者 小久保 章博

神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層成形体

(57) 【要約】

【課題】 耐低温衝撃性、剛性等の物性バランスを改良するために、多層成形体を提供すること。

【解決手段】 下記A層及びB層の、それぞれ、少なくとも1層からなり、かつ、A層とB層の曲げ弾性率の比(A層/B層)が5以上であることを特徴とする多層成形体。

A層: 曲げ弾性率(ASTM D790)が5,000 kg/cm² 以上である熱可塑性樹脂組成物層

B層: 曲げ弾性率(ASTM D790)が5,000 kg/cm² 未満である熱可塑性樹脂組成物層

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記A層及びB層の、それぞれ、少なくとも1層からなり、かつ、A層とB層の曲げ弾性率の比（A層/B層）が5以上であることを特徴とする多層成形体。

A層： 曲げ弾性率（ASTM D790）が5,000 kg/cm² 以上である熱可塑性樹脂組成物層

B層： 曲げ弾性率（ASTM D790）が5,000 kg/cm² 未満である熱可塑性樹脂組成物層

【請求項2】上記B層の両表面に、いずれも上記A層を形成し、しかも該両A層は、相互に同一または異なる熱可塑性樹脂組成物で構成したことを特徴とする請求項1記載の多層成形体。

【請求項3】上記A層を構成する熱可塑性樹脂組成物が、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド及びポリプロピレンからなる群から選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂を含有することを特徴とする請求項1または2記載の多層成形体。

【請求項4】上記B層を構成する熱可塑性樹脂組成物が、ビニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体、その水素添加物、エチレン- α オレフィン共重合体及びそれらの変性物からなる群から選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の多層成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に成形品の耐低温衝撃性、剛性、寸法安定性、及び耐熱性が優れた熱可塑性樹脂製の多層構造成形体に関する。この成形体は、自動車のバンパー等の外装材、フェンダー等の外板材、電気電子機器のハウジング材、または防音壁等の建築材等、広範囲な用途に有用である。

【0002】

【従来の技術】自動車の軽量化と安全性向上の目的で、従来金属部品であったバンパー、フェンダー等の樹脂化が取り進められ、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂等からなる成形品が、耐熱性、耐衝撃性等の優れた性質を具備しているため、すでに一部実用化されている。

【0003】

【発明が解決すべき課題】しかしながら、金属並の物性を満足させることは困難であり、材料面では、耐衝撃改良材及び無機フィラーの配合検討が実施されているが、剛性と耐衝撃性のバランスが低く不満足である。また、成形面では、剛性と耐衝撃を向上させる目的で、2重壁構造である成形体の検討が進められているが、低温衝撃性が不満足であり、単層として用いる場合には、肉厚が8～10mmの設計とならざるを得ない。したがって、金属材料と比較した場合、軽量化効果さえ少ない。そこ

で、本発明は、耐低温衝撃性、剛性等の物性バランスを改良するために、多層成形体を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定の複数種の熱可塑性樹脂組成物の組合せが、多層成形体の構成に有効であることを見いだした。すなわち、本発明の要旨とするところは、下記A層及びB層の、それぞれ、少なくとも1層からなり、かつ、A層とB層の曲げ弾性率の比（A層/B層）が5以上であることを特徴とする多層成形体に存する。

A層： 曲げ弾性率（ASTM D790）が5,000 kg/cm² 以上である熱可塑性樹脂組成物層

B層： 曲げ弾性率（ASTM D790）が5,000 kg/cm² 未満である熱可塑性樹脂組成物層

【0005】

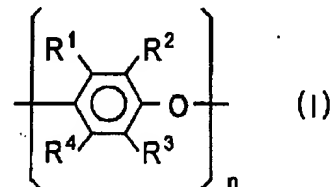
【発明の実施形態】以下、本発明を詳細に説明する。

（A層の構成）本発明においてA層を構成する熱可塑性樹脂組成物は、曲げ弾性率（ASTMD790）が5,000 kg/cm² 以上であることが必要であり、好ましくは7,000 kg/cm² 以上であり、さらに好ましくは15,000 kg/cm² 以上であり、最も好ましくは30,000 kg/cm² 以上である。A層を構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂等が挙げられ、以下に具体例を示す。

【0006】＜ポリフェニレンエーテル樹脂＞本発明で使用するポリフェニレンエーテルは、下記一般式（I）で示される構造を有し、

【0007】

【化1】



【0008】式中、nは、少なくとも50であり、

R¹、R²、R³ 及び R⁴ は、各々、水素原子、ハロゲン原子、第三 α -炭素原子を含有しない炭化水素基、ハロゲン原子が少なくとも2個の炭素原子を介して置換したハロ炭化水素基、炭化水素オキシ基及びハロゲン原子が少なくとも2個の炭素原子を介して置換したハロ炭化水素オキシ基からなる群より選択した一箇の置換基を表わす。

【0009】上記第三 α -炭素原子を含有しない炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピ

ル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル等の低級アルキル基；ビニル、アリル、ブテニル、シクロブテニル等のアルケニル基；フェニル、トリル、キシレニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル等のアリール基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアラルキル基等が挙げられる。ハロゲン原子が少なくとも2個の炭素原子を介して置換したハロ炭化水素基としては、例えば、2-クロロエチル、2-ブロモエチル、2-フルオロエチル、2, 2-ジクロロエチル、2-または3-ブロモプロピル、2, 2-ジフルオロ-3-ヨードプロピル、2-, 3-, 4-または5-フルオロアミル、2-クロロビニル、クロロエチルフェニル、エチルクロロフェニル、フルオロキシリル、クロロナフチル、プロモベンジル等が挙げられる。

【0010】また、炭化水素オキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、フェノキシ、エチルフェノキシ、ナフトキシ、メチルナフトキシ、ベンジルオキシ、フェニルエトキシ、トリルエトキシ等が挙げられる。ハロゲン原子が少なくとも2個の炭素原子を介して置換したハロ炭化水素オキシ基としては、例えば、2-クロロエトキシ、2-ブロモエトキシ、2-フルオロエトキシ、2, 2-ジブロモエトキシ、2-または3-ブロモプロポキシ、クロロエチルフェノキシ、エチルクロロフェノキシ、ヨードキシロキシ、クロロナフトキシ、プロモベンジルオキシ、クロロトリルエトキシ等が挙げられる。

【0011】本発明で使用する前記式(I)のポリフェニレンエーテルには、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノールの共重合体、2, 6-ジエチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールの共重合体等の共重合体も含む。また、前記式(I)のポリフェニレンエーテルに、スチレン系モノマー（例えば、スチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン等）をグラフト重合したもの等、いわゆる変性ポリフェニレンエーテルを使用してもよい。上記に相当するポリフェニレンエーテルの製造方法は公知であり、例えば、米国特許第3306874号、同第3306875号、同第3257357号及び同第3257358号各明細書並びに特公昭52-17880号公報及び特開昭50-51197号公報に開示されている。

【0012】好ましいポリフェニレンエーテルは、エーテル酸素原子結合位置に対する2つのオルソ位にアルキル置換基を有するもの、すなわち、前記式(I)中、R₂及びR₃が、いずれも、アルキル基であるポリフェニレンエーテルである。具体的には、2, 6-ジアルキルフェノールまたは2, 3, 6-トリアルキルフェノールの単独重合体及び2, 6-ジアルキルフェノールと2, 3, 6-トリアルキルフェノールの共重合体が好まし

い。また、ポリフェニレンエーテルは、固有粘度が0.25~0.70dl/g(30℃、クロロホルム中で測定)であるものが好ましい。固有粘度が0.25dl/g未満では、耐衝撃強度及び耐熱性が好ましくなく、0.70dl/gを超過すると成形加工性が困難となる。また、樹脂の成形加工性を改良する目的で、高粘度及び低粘度のポリフェニレンエーテルを組み合わせ使用してもよい。

【0013】＜ポリアミド樹脂＞本発明で使用するポリアミド樹脂は、ポリマー主鎖に-CONH-結合を有し、加熱溶解できるものである。通常、3員環以上のラクタム、 ω -アミノ酸または二塩基酸とジアミン等をモノマー成分とし、開環重合または重縮合によって得られるポリアミドであり、その代表的なものとしては、ナイロン-4、ナイロン-6、ナイロン-6・6、ナイロン-4・6、ナイロン-12、ナイロン-6・10、ナイロン-11が挙げられる。

【0014】その他、モノマー成分として、公知の芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸等を含む、芳香族性のポリアミドを使用することもできる。また、モノマー成分として、二量体化脂肪酸を含む共重合ポリアミドを使用することもできる。ここで、二量体化脂肪酸とは、不飽和脂肪酸、例えば、炭素数8~24で、二重結合または三重結合を1個以上有する、天然油脂からの一塩基性脂肪酸または合成の一塩基性脂肪酸を重合して得た、多塩基性の重合脂肪酸をいう。具体例としては、リノレン酸、リノール酸の二量体等が挙げられる。また、市販されている重合脂肪酸は、ダイマー酸と呼ばれ、通常、二量体を主成分とし、他に三量体や原料単量体を含有するが、二量体含量が70重量%以上、好ましくは95重量%以上、より好ましくは98重量%以上であるものが望ましい。もちろん、市販のダイマー酸を蒸留して、二量体含量を高めて使用してもよいし、場合によっては水添して、不飽和度を下げて使用してもよい。

【0015】好ましいポリアミドは、ナイロン-6・6、ナイロン-6、ナイロン-12または上記二量体化脂肪酸を含む共重合ポリアミドである。また、ポリアミドは、相対粘度が2.0~8.0(25℃、98%濃硫酸中で測定)であるものが好ましい。

【0016】＜ポリカーボネート樹脂＞本発明で使用するポリカーボネート樹脂は、ポリマー主鎖に-O-CO-O-結合を有し、加熱溶解できるものである。具体的には、芳香族ポリカーボネート、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族-芳香族ポリカーボネート等が挙げられる。そのうちでも、2, 2-ビス(4-オキシフェニル)アルカン系、ビス(4-オキシフェニル)エーテル系、ビス(4-オキシフェニル)スルホン、スルフィドまたはスルホキサイド系等のビスフェノール類から得られる芳香族ポリカーボネートが好ましい。また必要に応じて、ハロゲンで置換されたビスフェノール類から得られるポ

リカーボネートを使用することもできる。なお、ポリカーボネートの分子量には何ら制限はないが一般的には1万以上、好ましくは2万~4万のものである。

【0017】飽和ポリエステル樹脂>本発明で使用する飽和ポリエステル樹脂は、ポリマー主鎖に-CO-O-結合を有し、加熱溶解できるものである。種々のポリエステルが使用可能である。

【0018】例えば、ジカルボン酸またはその低級アルキルエステル、酸ハライド若しくは酸無水物誘導体と、グリコールまたは二価フェノールとを、重縮合させて得られるポリエステルがある。ここで、ジカルボン酸の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、p, p'-ジカルボキシジフェニルスルホン、p-カルボキシフェノキシ酢酸、p-カルボキシフェノキシプロピオン酸、p-カルボキシフェノキシ酪酸、p-カルボキシフェノキシ吉草酸、2, 6-ナフタリンジカルボン酸または2, 7-ナフタリンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸あるいはこれらのカルボン酸の混合物が挙げられる。一方、グリコールとしては、炭素数2~12の直鎖アルキレングリコール、例えばエチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタレングリコール、1, 6-ヘキセングリコール、1, 12-ドデカメチレングリコール等の脂肪族グリコールのほか、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコールや、p-キシリレングリコール等の芳香族グリコールが挙げられる。また、二価フェノールとしては、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンまたはこれらの化合物のアルキル置換誘導体が挙げられる。

【0019】その他、ラクトン、例えば、ポリピバロラクトン、ポリ(ε-カプロラクトン)等の開環重合によるポリエステルを使用することもできる。また、熔融状態で液晶を形成するポリマー(Thermotropic Liquid Crystal Polymer; TLCP)としてのポリエステルを使用することもできる。この液晶性ポリエステルとしては、イーストマンコダック社のX7G、ダートコ社のXydar(ザイダー)、住友化学社のエコノール、セラニーズ社のベクトラ等が代表的な商品である。

【0020】好ましい飽和ポリエステルは、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリ(1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)(PCT)または上記液晶性ポリエステル等である。また、飽和ポリエステルの粘度は、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン=60/40重量%混合液中、20℃で測定した固有粘度が0.5~5.0dl/gの範囲が好ましい。さらに好ましくは、1.0~4.0dl/g、とりわけ好ましくは2.0~

3.5dl/gである。固有粘度が0.5dl/g未満であると、耐衝撃性が不足し、5.0dl/g以上では、成形性に難がある。

【0021】<ポリオレフィン樹脂>本発明のA層で使用するポリオレフィン、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1等のα-オレフィンの単独重合体、これらα-オレフィン同士のランダムまたはブロック共重合体、これらのα-オレフィンの過半重量と他の不飽和単量体とのランダム、グラフトまたはブロック等の共重合体、または、これらのオレフィン系重合体に酸化、ハロゲン化、スルホン化等の処理を施したものであり、少なくとも部分的にポリオレフィンに由来する結晶性を示すものであり、結晶化度は20%以上が好ましい。

【0022】ここで、他の不飽和単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アリールマレイン酸イミド、アルキルマレイン酸イミド等の不飽和カルボン酸またはその誘導体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル；スチレン、メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；ビニルトリメチルメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン；ジシクロペンタジエン、4-エチルデン-2-ノルボルネン等の非共役ジエン等が挙げられる。ポリオレフィンは既知の方法による重合または変性等により得られるが、市販のものから適時選んで用いても良い。

【0023】好ましいポリオレフィンは、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1の単独重合体またはこれらを過半重量含む共重合体である。中でも特に、結晶性プロピレン系重合体、すなわち結晶性プロピレン単独重合体、結晶性プロピレン-α-オレフィンブロック若しくはランダム共重合体、または、これらの結晶性プロピレン系重合体とα-オレフィン系ゴム、すなわち複数のα-オレフィンまたは複数のα-オレフィン及び非共役ジエンよりなるゴム状共重合体との混合物が、機械的物性バランスの点で好ましい。

【0024】これらの結晶性プロピレン系重合体またはこれらとα-オレフィン系ゴムを含む混合物のメルトフローレイト(MFR)(230℃、荷重2.16kg)は、0.01~250dg/分の範囲が好ましく、0.05~150dg/分の範囲がより好ましく、とりわけ0.1~50dg/分の範囲が好ましい。MFRの値がこれより低い範囲では成形加工性に難点が生じ、これより高い範囲では機械的物性バランスのレベルが低く好ましくない。これらの中には、より高分子量のことを、ラジカル発生剤、例えば有機過酸化化物等の存在下で加熱処理により分子量を変化させて、このMFRの範囲となっ

たものも含まれる。

【0025】本発明において、A層を構成する上記以外の熱可塑性樹脂の例として、ポリアセタール(POM)、フッ素樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスチレン系樹脂、ABS樹脂、芳香族ポリスルホン、芳香族ポリエーテルスルホン、ケイ素樹脂、ポリエーテルイミド、ポリ(アルキル)アクリレート等が挙げられる。しかし、本発明においてA層を構成する熱可塑性樹脂として、好ましいのは、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリプロピレンであり、さらに好ましくはポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリカーボネートであり、特に好ましくは、ポリフェニレンエーテルである。

【0026】(付加的成分)また本発明において、A層またはB層を構成する熱可塑性樹脂組成物は、2種類以上の熱可塑性樹脂を併用しても良いし、他の付加的成分を添加することもできる。例えば、周知の酸化防止剤、耐侯性改良剤、造核剤、難燃剤、可塑剤、流動性改良剤、離型性改善剤、耐衝撃改良材、相溶化剤(2種以上の樹脂の相溶性改良)等、種々の慣用の添加剤を付加的成分として、本発明の効果を損なわない範囲で、使用することができる。また有機・無機充填剤、補強剤、特にガラス繊維、マイカ、タルク、ワラストナイト、チタン酸カリウム、炭酸カルシウム、シリカ等の添加は、剛性、耐熱性、寸法精度等の向上に有効である。実用のために、各種着色剤及びそれらの分散剤等も、周知のものが本発明の効果を損なわない範囲で使用できる。

【0027】(B層の構成)本発明においてB層を構成する熱可塑性樹脂組成物は、曲げ弾性率(ASTM D790)が $5,000\text{ kg/cm}^2$ 未満であることが必要であり、好ましくは $3,000\text{ kg/cm}^2$ 以下であり、さらに好ましくは $1,000\text{ kg/cm}^2$ 以下である。B層を構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、ビニル芳香族化合物-共役ジエン系ブロック共重合体、ポリオレフィン系共重合体、ポリアミドエラストマー、柔軟性ポリアミド、ポリエステルエラストマー、シリコンエラストマー、コアーシェルエラストマー等が挙げられ、以下に具体例を示す。

【0028】<ビニル芳香族化合物-共役ジエン系ブロック共重合体>本発明で使用するビニル芳香族化合物-共役ジエン系ブロック共重合体は、ポリマー主鎖に、ビニル芳香族化合物に由来する連鎖ブロック及び共役ジエンに由来する連鎖ブロックを、各々少なくとも一個有する構造を持つ、ブロック共重合体またはその水素添加物(以下、水素添加ブロック共重合体という。)である。その水素添加ブロック共重合体とは、共役ジエンに由来する連鎖ブロック中の脂肪族不飽和結合が水素化により減少したブロック共重合体である。両連鎖ブロックの配列としては、線状構造をなすものが好ましく、ジブロッ

ク構造をなすものがより好ましいが、少量であれば分岐構造(ラジカルテレブロック)を含むこともできる。また、ポリマー主鎖の一部に、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合に由来する、ランダム鎖を含んでいてもよい。

【0029】ここで、ビニル芳香族化合物として、好ましくはスチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレンであり、さらに好ましくは、スチレンである。一方、共役ジエン化合物としては、好ましくは1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエンである。

【0030】好ましいビニル芳香族化合物-共役ジエン系ブロック共重合体は、上記水素添加ブロック共重合体であり、ビニル芳香族化合物に由来する繰返し単位の占める割合は、10~80重量%の範囲が好ましく、15~60重量%の範囲がより好ましい。また、水素添加ブロック共重合体において、共役ジエンに由来する連鎖ブロック中の脂肪族不飽和結合のうち、水素添加されずに残存している割合は、20%以下が好ましく、10%以下がより好ましい。なお、ビニル芳香族化合物に由来する芳香族性不飽和結合は、約25%以下が水素添加されていてもよい。水素添加ブロック共重合体の分子量の目安として、25℃におけるトルエン溶液(濃度15重量%)の粘度の値が $30000\sim10\text{ cps}$ の範囲にあるものが好ましく、より好ましくは $10000\sim30\text{ cps}$ である。 30000 cps より大きい値の範囲では最終組成物の成形加工性に難点を生じ、また 10 cps より小さい値の範囲では、最終組成物の機械的強度レベルが低く好ましくない。

【0031】<ポリオレフィン系共重合体>本発明のB層で使用するポリオレフィン系共重合体は、複数の α -オレフィンまたは複数の α -オレフィン及び非共役ジエンよりなるゴム状共重合体であり、結晶性は、ほとんど示さなく、結晶化度は0~20%である。共重合時に使用する触媒の種類によって、バナジウム系触媒とメタロセン触媒のものがある。共重合体の密度は、 0.94 g/cm^3 以下が好ましく、より好ましくは $0.80\sim0.94\text{ g/cm}^3$ 、特に好ましくは $0.85\sim0.88\text{ g/cm}^3$ である。また、190℃の温度下、2.16kg荷重で測定したMFRは、 $0.001\sim5\text{ dg/分}$ が好ましく、より好ましくは $0.01\sim2\text{ dg/分}$ 、さらに好ましくは $0.1\sim1\text{ dg/分}$ である。

【0032】バナジウム系触媒を用いるポリオレフィン系共重合体の製造法は、塩化バナジウム、バナジウムオキシクロリド等のバナジウム化合物とトリエチルアルミニウムセスキクロリド等の有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒を用いて、複数の α -オレフィンを共重合する方法である。この触媒系によって製造されるポリオレフィン系共重合体ゴムは、一般に、ランダム性の良好なものである。

【0033】ポリオレフィン系共重合体は、具体的には、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、プロピレン-4メチルペンテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体が挙げられる。好ましいポリオレフィン系共重合体は、エチレン-プロピレン共重合体系ゴム、及びエチレン-ブテン共重合体系ゴムであり、それぞれ、エチレンとプロピレン、及びエチレンとブテンを主成分とし、必要に応じ非共役ジエンを第3成分として共重合させた、無定形ランダム共重合体である。ここで、非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等が用いられる。

【0034】メタロセン触媒を用いるポリオレフィン系共重合体の製造法は、特開昭58-19309号、同59-95292号、同60-35005号、同60-35006号、同35007号、同60-35008号、同60-35009号、同61-130314号、特開平3-163088号の各公報、ヨーロッパ特許出願公開第420436号明細書、米国特許第5055438号明細書及び国際公開公報WO91/04257号明細書等に記載されている方法、すなわち、メタロセン触媒、特にメタロセン-アルモキサン触媒、または、例えば国際公開公報WO92/01723号等に開示されているようなメタロセン化合物及び以下に述べるメタロセン化合物と反応して安定なアニオンとなる化合物からなる触媒を使用して、主成分のエチレンと従成分の α -オレフィンとを共重合させる方法が好ましい。

【0035】このようなメタロセン化合物としては、具体的に次式に示される化合物が挙げられる。

ML_x 〔式中、MはZr、Ta、Hf、V、Ni、Ti及びCrからなる群から選ばれる遷移金属原子を表し、Lは遷移金属に配位する配位子を表すが、少なくとも1個のLはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 SO_4 R基（ここで、Rは、ハロゲン等で置換若しくは非置換の、炭素数1~8の炭化水素基を表す）、ハロゲン原子または水素原子を表す。Xは配位子の数である。〕

【0036】上述のメタロセン化合物と反応して安定なアニオンとなる化合物とは、カチオンとアニオンのイオン対から形成されるイオン性化合物あるいは親電子性化合物であり、メタロセン化合物と反応して安定なイオンとなって重合活性種を形成するものである。このうちイオン性化合物は、下記式で表される。

〔Q〕 p 〔Y〕 q （ p 及び q は、1以上の整数）

式中、Qは、イオン性化合物のカチオン成分であり、例として、カルボニウムカチオン、トリビリウムカチオ

ン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン等が挙げられ、さらにそれ自身が還元されやすい金属の陽イオンや有機金属の陽イオン等も挙げられる。また、Yは、イオン性化合物のアニオン成分であり、メタロセン化合物と反応して安定なアニオンとなる成分であって、有機ホウ素化合物のアニオン、有機アルミニウム化合物のアニオン、有機ガリウム化合物のアニオン等が挙げられる。

【0037】具体的には、テトラフェニルホウ素、テトラキス〔3,4,5-トリフルオロフェニル〕ホウ素、テトラキス〔3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル〕ホウ素、テトラキス〔3,5-ジ(tert-ブチル)フェニル〕ホウ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、テトラフェニルアルミニウム、テトラキス〔3,4,5-トリフルオロフェニル〕アルミニウム、テトラキス〔3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル〕アルミニウム、テトラキス〔3,5-ジ(tert-ブチル)フェニル〕アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、テトラフェニルガリウム、テトラキス〔3,4,5-トリフルオロフェニル〕ガリウム、テトラキス〔3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル〕ガリウム、テトラキス〔3,5-ジ(tert-ブチル)フェニル〕ガリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガリウム、テトラフェニルリン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)リン、テトラフェニルヒ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ヒ素、テトラフェニルアンチモン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アンチモン、デカボレート、ウンデカボレート、カルバドデカボレート、デカクロロデカボレート等が挙げられる。

【0038】上述の従成分の α -オレフィンとしては、炭素数4~40の α -オレフィン、例えば、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、4-メチルヘキセン-1、4,4-ジメチルペンテン-1、オクテン-1、オクタデセン-1等が挙げられる。また、ポリオレフィン系共重合体としては、好ましくは炭素数が4~20、さらに好ましくは炭素数が4~14、最も好ましくは炭素数が6~10の1種または2種以上の α -オレフィン2~60重量%、好ましくは5~50重量%と、エチレン40~98重量%、好ましくは50~95重量%とを共重合させたものが好ましい。さらに、上記ポリオレフィン系共重合体のサイズ排除クロマトグラフィー(Size Exclusion Chromatography、以下SECという)によって求められるQ値(重量平均分子量/数平均分子量)は3以下、好ましくは2.8以下、より好ましくは2.5以下であるものが好ましい。

【0039】＜柔軟性ポリアミド及びポリアミドエラストマー＞本発明のB層で使用する柔軟性ポリアミド及びポリアミドエラストマーとしては、例えばナイロン11

系重合体、ナイロン12系重合体等が挙げられる。具体的には、ナイロン11系重合体は、11-アミノウンデカン酸またはその ω -ラクタムから製造することができ、東レ社のリルサン等が代表的な商品である。また、ナイロン12系重合体は、12-アミノドデカン酸または ω -ラウロラクタムから製造することができ、ダイセル・ヒュルス社のダイアミド、エムス・ジャパン社のグリルアミド等が代表的な商品である。

【0040】また、本発明においてB層を構成する熱可塑性樹脂として、上述の共重合体またはエラストマーに、マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、無水マレイン酸、イタコン酸、イタコン酸モノメチルエステル、無水イタコン酸、フマル酸等の α 、 β -不飽和ジカルボン酸；エンドービスクロ〔2.2.1〕-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸、これらの誘導体等の脂環式カルボン酸；グリシジル基と（メタ）アクリレート基を同一分子内に持つ化合物、グリシジリオキシ基とアクリルアミド基を同一分子内に持つ化合物、脂環式エポキシ基を有する不飽和単量体、ブチルグリシジルマレート等の含エポキシ化合物を、パーオキシド、電離放射線、紫外線等を利用して、グラフト重合したものを使用してもよい。その成分濃度が0.01~5.0wt%であり、好ましくは、変性度が0.01~5wt%、より好ましくは0.03~1.5wt%、特に好ましくは、0.05~1.0wt%のものである。

【0041】本発明で使用する2種の熱可塑性樹脂組成物層、A層及びB層は、相互に接着性があることが好ましい。ここで言う接着性は、化学的に、例えばグラフト、ブロック化反応により、また物理的に、例えば分散した相の界面特性を変えたり、及び/またはその分散を高めたりすることによって、改善することができる。A層とB層の接着強度は、ピール強度（JIS6744に準拠）で1~100kg/cmが好ましく、より好ましくは2~50kg/cmであり、最も好ましくは5~30kg/cmである。

【0042】（組成物の調製）本発明において、熱可塑性樹脂組成物を得るための熔融混練の方法としては、熱可塑性樹脂について一般に実用されている混練方法が適用できる。例えば、粉状または粒状の各成分を、必要であれば、付加的成分の項に記載の添加物等と共に、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、V型ブレンダー等により均一に混合した後、一軸または多軸混練押出機、ロール、バンバリーミキサー等で混練する等である。また、混練の順序は、全成分を同時に混練してもよく、あらかじめ予備混練したブレンド物を用いて混練してもよい。さらに押出機の途中から逐次、各成分をフィードし、混練してもよい。有機溶媒等を添加して混練し、途中のベント口より脱気してもよい。

【0043】（多層成形体）本発明の多層成形体の多層構造は、前述のA層及びB層の、それぞれ、少なくとも

1層の組み合わせからなり、各層を構成する樹脂組成物の曲げ弾性率の比（A層/B層）が5以上であることが必要である。この曲げ弾性率の比は、好ましくは5~80、さらに好ましくは10~50である。しかし、この比が5未満の場合は、成形体の衝撃性、特に低温衝撃性が低下し、好ましくない。また、A層及び/またはB層が複数あって弾性率を異にする場合は、A層の弾性率の最小値とB層の弾性率の最大値の比を、曲げ弾性率の比（A層/B層）として、この比が上記の要件を満たすものが好ましい。

【0044】層構成としては、最外層がA層であることが好ましく、さらに好ましくは、B層の両表面に、いずれもA層を形成し、しかも該両A層は、相互に同一または異なる熱可塑性樹脂組成物で構成するのが望ましい。すなわち、A層/B層/A層の3層構成が、最も基本的な層構成である。もちろん、必要に応じ、A層（外層）/B層（内層）の2層構成とすることもできるし、基本的な3層構成に、A層及び/またはB層を加えた4層以上の多層構造とすることもできる。多層成形体の全体の厚みは、成形体の形状によっても相違するが、通常、0.5~7mmであり、また、各層の厚み割合は、A層厚み合計/B層厚み合計=70~99%：1~30%である。

【0045】（多層成形体の製造法）多層成形体の成形方法としては、一般に熱可塑性樹脂に適用される成形法すなわち、射出成形、押出成形、プレス成形、中空成形及び回転成形、積層シート of 真空成形等の方法を適用することができる。射出成形には、多層射出成形及びサンドイッチ成形が、また、押出成形には、ダイラミネート法による中空成形、ダイ外ラミネート法による中空成形及び押し出しシート成形が含まれる。さらに、押し出しシート of 真空成形品の上に、射出成形による多層化を行う等、複数の成形法の組み合わせも適用できる。回転成形では、最外層となる樹脂を最初に投入して、溶融させ賦形化した後、順次次の内層となる樹脂を投入して賦形多層化することもできる。

【0046】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0047】なお、実施例及び比較例で使用した各成分の略号及び内容は、下記のとおりである。

（A層用熱可塑性樹脂組成物成分）

・ポリフェニレンエーテル樹脂：

PPE：ポリ（2,6-ジメチルー1,4-フェニレン）エーテル（30℃クロロホルム中の固有粘度0.45dl/g）。

・ポリアミド樹脂：

PA6：ナイロン6（カネボウ（株）製、商品名MC164、相対粘度6.8）。

10

20

30

40

50

PA: ナイロン6 (三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製、商品名ノバミッド1040、相対粘度5.5)。

mPA: ポリオレフィン系エラストマー変性ナイロン6 (三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製、商品名ノバミッドST145)。

・ポリカーボネート樹脂:

PC: 2, 2-ビス(4-オキシフェニル)プロパン系ポリカーボネート (三菱瓦斯化学 (株) 製、商品名ユーピロンS2000、粘度平均分子量 2.5×10^4)。

・ポリスチレン樹脂:

PS: (三菱化学 (株) 製、商品名HF77)。

・ポリプロピレン樹脂:

PP: (三菱化学 (株) 製、商品名三菱ポリプロT A8)。

【0048】(添加剤成分)

・耐衝撃改良剤:

(1) SBS: 芳香族ビニル化合物・共役ジエンブロック共重合体 (シェルケミカル社製、商品名G1651)。

(2) mEPR: 変性エチレン・プロピレン共重合体エラストマー (日本合成ゴム (株) 製、商品名IR-7741P)

・相溶化剤:

MA: 無水マレイン酸 (試薬グレード)。

・無機フィラー:

タルク (富士タルク (株) 製、商品名KT300)。

【0049】(B層用熱可塑性樹脂組成物成分)

・ポリオレフィン系共重合体:

(1) PE: エチレン-オクテン共重合体 (デュボンダウ エラストマー (株) 社製、商品名エンゲージEG8180、密度0.863

MFR0.51dg/分)。(2) mPE: 変性エチレン-オクテン共重合体。上記共重合体(PE)を、無水マレイン酸でグラフト変性して得たもの(無水マレイン酸濃度0.8重量%)。

・ビニル芳香族化合物-共役ジエン系ブロック共重合体:

(1) SEBS: スチレン-ブタジエン-スチレン系ブロック共重合体の水素添加物 (旭化成 (株) 製、商品名タフテックH1041、スチレン単位30重量%、水添率99%、15重量%トルエン溶液粘度250cps、MFR(230℃、2.16kg)5dg/分)。

(2) mSEBS: 無水マレイン酸変性されたスチレン-ブタジエン-スチレン系ブロック共重合体の水素添加物 (旭化成 (株) 製、商品名タフテックM1913、スチレン単位30重量%、水添率99%、15重量%トルエン溶液粘度250cps、MFR(230℃、2.1

6kg)5dg/分)。

・柔軟性ポリアミド:

PA12: ナイロン12系重合体 (三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製、商品名ノバミッドL25BTX12A)。

【0050】実施例1~8

(A層樹脂組成物の調製) 上記の諸成分を、表1~2に示す配合比で、スーパーミキサーにて十分混合攪拌した後、(株)日本製鋼所製TEX二軸押出機(L/D=30、ベント付き)を用い、この混合物を設定温度250℃、スクリュウ回転数290rpm、生産量40kg/hrで熔融混練した後、ストランド状に押し出し、カッターにてペレットとした。得られたペレットは、(株)松井製作所製箱型乾燥機を用い、窒素還流下、110℃の条件で12時間乾燥を行い、A層樹脂組成物とした。

【0051】(B層樹脂組成物の調製) 実施例1、4、6、7においては、所定の成分を、表1~2に示す配合比で、スーパーミキサーにて十分混合攪拌してB層樹脂組成物とした。

【0052】(多層成形体の製造) (株)日本製鋼所製3種3層ダイ内ラミネート方式中空成形機NB60G(商品名、スクリュウ径65mm)の主押出機にA層樹脂組成物を供給し、スクリュウ径40mmのサイド押出機練1にB層樹脂組成物を供給し、同サイズのサイド押出機練2にA層樹脂組成物を供給し、それぞれの温度を240℃、200℃、240℃で一台のダイに供給し、3層構造のバリソンを共押し出した。この3層構造のバリソンを、ブロー圧力6kg/cm²Gで中空成形し、80℃の温度に設定した金型(天板型)を用いて、冷却時間5分で、1000mm×800mm×20mmの外形の、2重壁構造をもつ箱形成品を成形した。なお、各例における層構成及び層厚は、表1~2に示すとおりとした。また、同欄上から外層、中間層、内層の順に表示した。

【0053】比較例1~3

中間層を、それぞれ、変性ナイロン、未変性ナイロン、ポリプロピレンとし、層厚を表2に示すように変えたほかは、実施例6と同様にして多層成形体を得た。

【0054】比較例4

層構成をA層のみとし、層厚を表2に示すように変えたほかは、実施例6と同様にして多層成形体を得た。

【0055】(評価試験) また、各実施例及び比較例の成形品について、各物性値と諸特性を、下記の方法により測定し、その結果を表1~2に示した。

【0056】(1) 低温衝撃強度

成形品の中央部より100×100mmの試験片を切り出し-40℃で高速衝撃試験を行った。試験法はASTM D3763に準拠する。衝撃性は飛散・分離しないことを目視にて確認した。10枚高速衝撃試験を行う。判定は、

◎: 10枚中すべて飛散分離がなかった。
 ○: 10枚中1~2枚飛散・分離があった。
 △: 10枚中3~4枚飛散・分離があった。
 ×: 10枚中5~9枚飛散・分離があった。
 ××: 10枚中すべて飛散・分離があった。
 【0057】(2) 剛性
 成形品の中央部より射出方向に100×25mmの試験片を切り出し23℃で曲げ試験を行った。試験法はAS*

表1

*TM D790-84に準拠する。
 【0058】(3) 線膨張係数
 成形品の中央部より射出方向に50×15mmの試験片を切り出し線膨張係数を測定した。試験法はASTM D696に準拠する。
 【0059】
 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
A1層PPE PA6 PC PS t PP SBS mEPR MA タルク	100	100	50 50	 80 10 20	100	40 60 5 5 0.5 18
A2層PPE PA mPA PS t PP					50 50	
B1層mPE PE SEBS mSEBS PA12	60 40	100	100	60 40	100	60 40
層構成 層厚 (mm)	A1 0.5 B1 0.2 A1 1.3	A1 0.4 B1 0.2 A1 1.4	A1 1.0 B1 0.2 A1 1.0	A1 2.5 B1 2.1 A1 2.4	A1 1.3 B1 0.2 A2 0.5	A1 0.3 B1 0.1 A1 0.1
曲げ弾性率 A1 (kg/cm ²) B1 A2 比 (A1/B1) (A2/B1)	25000 800 31	23000 800 29	24000 2500 10	18000 800 23	25000 2500 10 10	35000 800 44
低温衝撃性 剛性 (kg/cm ²) 線膨張係数 (10 ⁻⁶ ・K ⁻¹)	◎ 22000 10	◎ 20000 8	○ 22000 8	◎ 12000 9	○ 22000 10	◎ 28000 8

表 2

	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
A 1 層 PPE PA6 PC PSt PP SBS mEPR MA タルク	40 60 5 5 0.5 18	40 60 5 5 0.5 18	40 60 5 5 0.5 18	40 60 5 5 0.5 18	40 60 5 5 0.5 18	40 60 5 5 0.5 18
A 2 層 PPE PA mPA PSt PP			100	100	100	
B 1 層 mPE PE SEBS mSEBS PA12	80 20 100					
層構成 層厚 (mm)	A1 2.5 B1 0.05 A1 2.45	A1 0.4 B1 0.2 A1 1.4	A1 0.4 A2 0.2 A1 1.4	A1 0.4 A2 1.2 A1 0.4	A1 1.0 A2 0.5 A1 0.5	A1 2.0
曲げ弾性率 A 1 (kg/cm ²) B 1 A 2 比 (A1/B1) (A1/A2)	35000 800 44	35000 1500 23	35000 8500 4	35000 25000 1.4	35000 12000 3	35000
低温衝撃性 剛性 (kg/cm ²) 線膨張係数 (10 ⁻⁶ ・K ⁻¹)	○ 34000 8	◎ 32000 8	× 32000 8	× 29000 8	×× 29000 10	×× 35000 7

【0061】

【発明の効果】上記評価試験の結果にも見られるように、本発明に従い、所定の弾性率及び弾性率比を有する2種の熱可塑性樹脂組成物を組み合わせることにより、*

* 低温耐衝撃性、剛性、及び寸法安定性が優れた多層成形体を得ることができ、その用途は広く、工業的に有用な資材を提供しうるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 西田 耕治
神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三
菱エンジニアリングプラスチック株式会
社技術センター内